

Thermische Zustandsgleichung realer Gase und Joule-Thomson-Effekt

Grundlagen

Thermische Zustandsgleichung realer Gase

Zur Beschreibung eines idealen Gases, also eines Gases, dessen Teilchen kein Eigenvolumen haben, keine Kräfte aufeinander ausüben und deren Zusammenstöße ausschließlich elastisch sind, verwendet man die **allgemeine Gasgleichung**:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Durch Division durch die Stoffmenge erhält man das molare Volumen v :

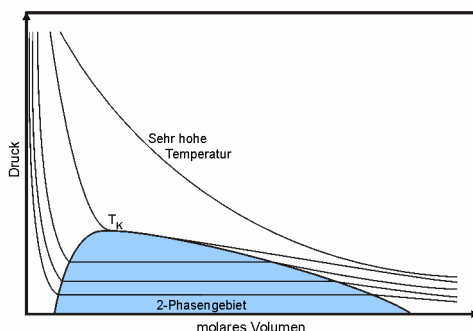
$$p \cdot v = R \cdot T$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante darstellt. Die Größen Druck, Volumen und Temperatur sind die Variablen dieser Gleichung. Trägt man p gegen V bei konstanter Temperatur graphisch auf, so erhält man Hyperbeln, die Isothermen genannt werden. Die Gleichung folgt aus den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac.

Boyle – Mariotte: $p \cdot V = \text{const}$

Gay – Lussac: $\frac{p}{T} = \text{const}$

Reale Gase weichen vom Verhalten der idealen Gase stark ab. Letztere verflüssigen sich



nicht, die Isothermen sind also ideale Hyperbeln. Unterhalb einer bestimmten Temperatur kommt es bei realen Gasen bei Volumenerniedrigung zu einer Verflüssigung. Der Druck bleibt in diesem Zweiphasengebiet konstant, die Isothermen sind also parallel. Die Isotherme der kritischen Temperatur hat im kritischen Punkt T_K einen horizontalen Wendepunkt. Verkleinert man nach vollständiger Kondensation das Volumen weiter, steigt der Druck aufgrund der geringen

Kompressibilität der Flüssigkeit stark an. Um diese experimentellen Befunde näherungsweise in einer Formel zu erfassen, korrigiert man die allgemeine Gasgleichung anhand folgender Überlegungen:

- 1.) Zwischen den Teilchen herrschen attraktive Wechselwirkungen, weshalb der Gasdruck geringer ist als bei idealem Verhalten zu erwarten wäre. Der Druck wird durch einen additiven Term, den Binnendruck π , ergänzt, welcher zu $\frac{a}{V^2}$ bestimmt wurde.

$p + \pi$ ist also der Druck, den das Gas hätte, wenn es ideal wäre und die Allgemeine Gasgleichung erfüllen würde.

- 2.) Die Gasteilchen besitzen ein Eigenvolumen b , weshalb das dem Gas zur Verfügung stehende Volumen um b kleiner ist.

Damit ergibt sich die **van-der-Waals'sche Gleichung**:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T$$

Ersetzt man das molare Volumen v durch das tatsächliche vorliegende Volumen $V = v \cdot n$ und multipliziert mit der Stoffmenge, so erhält man:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

a und b werden van-der-Waals-Konstanten genannt. Die Konstante a korrigiert die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, b das Eigenvolumen der Partikel.

Da b in der van-der-Waals-Gleichung vom molaren Volumen subtrahiert wird, folgt für die Dimension der Größe $[b] = \frac{1}{\text{mol}}$. Der Betrag von b entspricht etwa dem vierfachen eines Mols des betrachteten realen Gases. Dies folgt aus der Tatsache, dass zwei sich berührende kugelförmige Teilchen formal ein neues Teilchen mit dem Radius $R = 2r$ bilden.

Eigenvolumen eines kugelförmigen Teilchens: $\frac{4}{3} r^3 \pi$

Das molare Eigenvolumen ist dann: $N_A \cdot \frac{4}{3} r^3 \pi$

Das Volumen eines Paares mit dem Radius R : $\frac{4}{3} R^3 \pi = \frac{4}{3} (2 \cdot r)^3 \pi = 8 \cdot \frac{4}{3} r^3 \pi$

Das Volumen von $\frac{N_A}{2}$ Paaren ist dann: $\frac{1}{2} 8 \cdot N_A \cdot \frac{4}{3} r^3 \pi = 4 \cdot N_A \cdot \frac{4}{3} r^3 \pi$

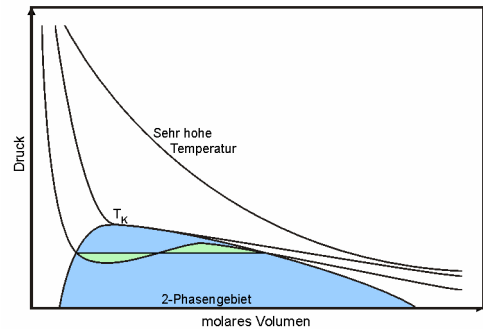
Für b gilt also:

$$b = 4 \cdot N_A \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$$

Ist b bekannt, kann auf den mittleren Teilchenradius geschlossen werden.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{16 \cdot N_A \cdot \pi}}$$

Im Zweiphasengebiet werden, da eine Funktion dritten Grades vorliegt, sowohl ein Maximum als auch ein Minimum durchlaufen, was physikalisch allerdings kaum sinnvoll ist. Daher wird zur Korrektur eine Gerade parallel zur Abszisse in das Zweiphasengebiet gelegt, und zwar so, dass die beiden entstehenden grünen Flächen zwischen Isotherme und Gerade gleich groß sind. Diese Korrektur-Geraden werden **Maxwell'sche Geraden** genannt. Der Punkt, der das Zweiphasengebiet nach oben hin abschließt, wird kritischer Punkt genannt. Es handelt sich um einen invarianten Punkt mit den für jedes Gas charakteristischen Werten des kritischen Drucks p_K , der kritischen Temperatur T_K und des kritischen molaren Volumens v_K . Oberhalb dieses Punktes gibt es keine Trennung mehr zwischen Flüssigkeit und Gas, weil die Dichten der beiden Phasen gleich sind und nur eine einzige homogene Phase vorliegt. Da dieser Punkt einen Wendepunkt darstellt (1. und 2. Ableitung = 0), lassen sich bei Kenntnis der kritischen Daten die van-der-Waals'schen Konstanten bestimmen:



$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v_K - b)^2} + \frac{2a}{v_K^3} = 0 \quad (1. \text{ Ableitung am kritischen Punkt})$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v_K - b)^3} - \frac{6a}{v_K^4} = 0 \quad (2. \text{ Ableitung am kritischen Punkt})$$

Durch Division der beiden Gleichungen erhält man zunächst b , woraus sich a sofort berechnen lässt:

$$a = \frac{9}{8} \cdot R \cdot T_K \cdot v_K \quad b = \frac{1}{3} \cdot v_K = \frac{R \cdot T_K}{8 \cdot p_K}$$

Setzt man die Konstanten in die van-der-Waals-Gleichung ein, so lassen sich der kritische Druck und die kritische Temperatur bestimmen:

$$p_K = \frac{3 R \cdot T_K}{8 \cdot v_K} = \frac{a}{27 b^2} \quad T_K = \frac{8 a}{27 b \cdot R}$$

Umgekehrt kann man natürlich bei Kenntnis der kritischen Daten einer Substanz die van-der-Waals-Konstanten bestimmen.

Wäre die van-der-Waals-Gleichung exakt gültig, so könnte man mit obiger Gleichung die allgemeine Gaskonstante R bestimmen und diese in die van-der-Waals-Gleichung einsetzen. Man erhält:

$$\left(\frac{p}{p_K} + 3 \cdot \left(\frac{v_K}{v}\right)^2\right) \cdot \left(3 \cdot \frac{v}{v_K} - 1\right) = 8 \cdot \frac{T}{T_K}$$

Alle Zustandsvariablen treten hier nur in unmittelbarer Verbindung mit ihren kritischen Daten auf. Indem man die Variablen als Vielfache der kritischen Daten misst, kann man reduzierte Größen einführen, wodurch man eine für alle Stoffe gültige Zustandsgleichung erhält, da keine individuellen Konstanten mehr auftreten:

$$\left(\Pi + 3 \frac{1}{\Phi^2} \right) \cdot (3 \Phi - 1) = 8 \Theta$$

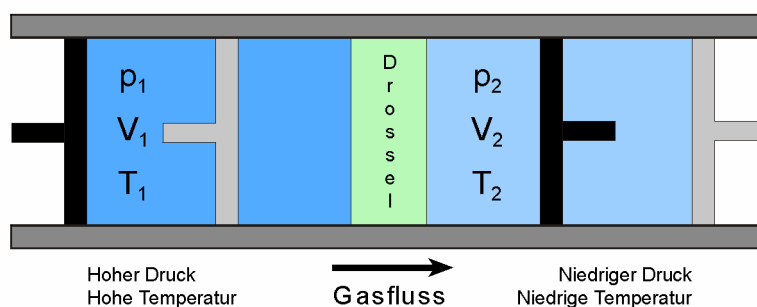
$$\text{mit} \quad \Pi = \frac{p}{p_K} \quad \Phi = \frac{v}{v_K} \quad \Theta = \frac{T}{T_K}$$

Die Forderung nach einer allgemein gültigen Zustandsgleichung nennt man **Theorem der übereinstimmenden Zustände**. Bei einigen Stoffen gilt die Gleichung sehr gut, bei anderen jedoch, die bestimmte Eigenschaften aufweisen, wie z.B. starke Dipolmomente, kommt es zu starken Abweichungen.

Joule-Thomson-Effekt

Dem Joule-Thomson-Effekt liegt die Tatsache zugrunde, dass sich bei der Expansion realer Gase durch eine poröse Wand (Drossel) unter adiabatischen Bedingungen ihre Temperatur ändert. Diese Temperaturänderung kommt zustande, weil intermolekulare Kräfte zwischen den Gasteilchen bei geringerem Druck an Bedeutung verlieren und während dieser Zustandsänderung Energie benötigt oder abgegeben wird. Unter adiabatischen Voraussetzungen hat dies eine Temperaturänderung des Gases zur Folge. Für ideale Gase gilt dies nicht, da die Definition eines idealen Gases voraussetzt, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen stattfinden. Daher tritt bei der Expansion eines idealen Gases ins Vakuum keine Änderung der inneren Energie auf.

Bei einem realen Gas kann es abhängig von der Umgebungstemperatur entweder zu einer Abkühlung oder zu einer Erwärmung kommen. Bei einer Abkühlung müssen die attraktiven Kräfte zwischen den Teilchen überwunden werden, die dazu nötige Energie muss wegen der adiabatischen Bedingungen dem Gas entzogen werden. Dominieren die Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen, verlieren diese bei niedrigerem Druck an Bedeutung. Bei einer Expansion wird die Energie, die für die Abstoßung gebraucht wurde an das Gas abgegeben und es kommt zu einer Erwärmung.



Der Zustand des Gases vor der Drossel lässt sich mit den Zustandsvariablen p_1 , V_1 und T_1 beschreiben, der dahinter mit p_2 , V_2 und T_2 , wobei $p_1 > p_2$ gilt. Vor der Drossel wird dem Gas die Arbeit w_1 zugeführt, hinter der Drossel verrichtet es die Arbeit w_2 :

$$w_1 = p_1 \cdot V_1$$

$$w_2 = -p_2 \cdot V_2$$

Nach dem **1. Hauptsatz der Thermodynamik** $dU = \delta Q + \delta w$ folgt für die Änderung der inneren Energie:

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\Rightarrow U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

Woraus folgt:

$$H_1 = H_2$$

Es handelt sich also um einen isenthalpischen Prozess, die Änderung der Enthalpie ist Null. Den Zusammenhang von Druck und Temperatur bei einem isenthalpischen Prozess erhält man, wenn man für die Enthalpie das totale Differential für die Variablen p und T schreibt:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = 0$$

Für die mit der Druckänderung verbundenen Temperaturänderung $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ wird der Joule-Thomson-Koeffizient μ eingeführt:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = \frac{T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{c_p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}$$

mit a, b : van-der-Waals-Konstanten
 c_p : molare Wärmekapazität bei konstantem Druck.

μ steht also für den Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturänderung eines realen Gases bei der adiabatischen Entspannung. Je nach Temperatur kann μ positiv oder negativ sein. Der Vorzeichenwechsel erfolgt bei der Inversionstemperatur:

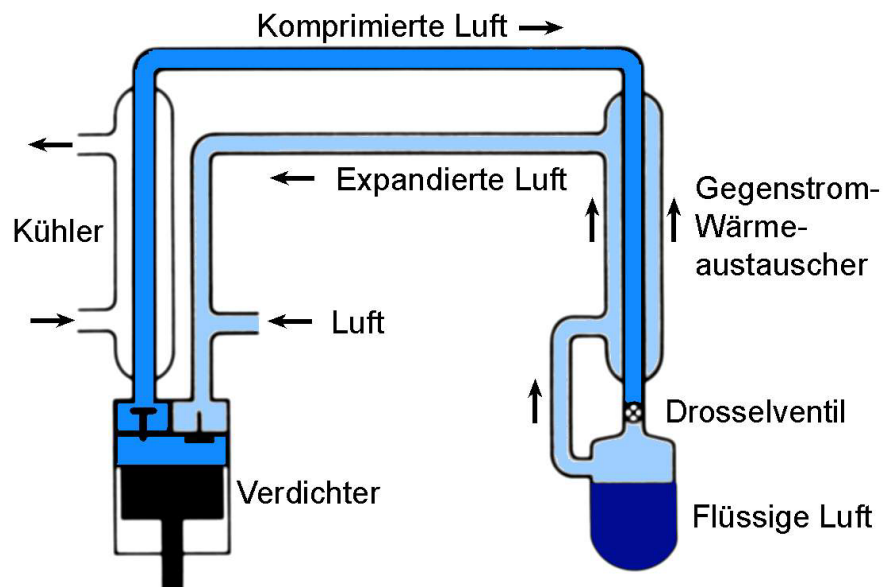
$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

Es gilt:

$T < T_i \Rightarrow \mu > 0 \Rightarrow$	Abkühlung bei Entspannung
$T > T_i \Rightarrow \mu < 0 \Rightarrow$	Erwärmung bei Entspannung

Die Verflüssigung eines Gases durch Druckerniedrigung ist nur bei Temperaturen unterhalb der Inversionstemperatur T_i möglich. Bei Helium und Wasserstoff liegt T_i beispielsweise unterhalb der Raumtemperatur, so dass diese Gase zur Verflüssigung vorgekühlt werden müssen.

Linde-Verfahren



Die Gewinnung von Sauerstoff erfolgt durch fraktionierte Destillation nach Carl von Linde. Luft wird von Wasser und Kohlendioxid gereinigt, auf 200 bar komprimiert und mittels eines Drosselventils wieder entspannt, wodurch sie sich durch den Joule-Thomson-Effekt abkühlt. Mit dieser weiter abgekühlten Luft wird die nachkommende, verdichtete Luft vorgekühlt. Die Temperatur sinkt immer mehr, bis schließlich bei der Entspannung Verflüssigung eintritt.

Stickstoff hat einen niedrigeren Siedepunkt und bleibt daher gasförmig.

Sicherheit

Ethan	$\text{CH}_3\text{--CH}_3$	
Kohlendioxid	CO_2	
	S 3	Kühl aufbewahren
	S 7	Behälter dicht geschlossen halten
Sauerstoff	O_2	
	R 8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
	S 17	Von brennbaren Stoffen fernhalten
	O	Brandfördernd
Schwefelhexafluorid	SF_6	
Stickstoff	N_2	

Durchführung

Im ersten Versuchsteil werden die Isothermen von Schwefelhexafluorid bei 6 verschiedenen Temperaturen bestimmt. Sobald das thermische Gleichgewicht erreicht ist, wird der Druck in der Apparatur erhöht, bis die Quecksilbersäule ein Volumen von 4 cm^3 einnimmt. Dann wird das Volumen schrittweise verkleinert und der dazu nötige Druck protokolliert, wobei jedes Mal die Einstellung des thermischen Gleichgewichts abgewartet wird.

Die gemessenen Isothermen werden graphisch aufgetragen und die Maxwell-Geraden bestimmt. Die kritischen Daten werden aus dem $p(V)$ -Diagramm abgelesen.



Im zweiten Versuchsteil werden die Joule-Thomson-Koeffizienten der Gase Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff bestimmt. Dazu wird die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Seiten einer Drosselstelle bei verschiedenen Staudrücken gemessen. Die Messfühler für die Temperatur befinden sich jeweils kurz vor und kurz nach der Drossel.

Messergebnisse**Isothermen**

Es wurden vier Isothermen von Schwefelhexafluorid in 0.2 cm^3 -Schritten protokolliert:

V	Schwefelhexafluorid			
cm^3	35°C	40°C	43°C	50°C
4.00	14.50	15.50	15.50	16.10
3.80	15.50	16.00	16.25	17.00
3.60	16.00	16.75	17.00	17.60
3.40	16.90	17.50	17.75	18.55
3.20	17.60	18.55	18.90	19.60
3.00	18.50	19.50	20.00	20.75
2.80	19.75	20.75	21.10	22.00
2.60	21.00	22.00	22.40	23.40
2.40	22.00	23.10	23.60	24.80
2.20	23.50	24.50	25.10	26.40
2.00	24.95	26.00	26.55	28.00
1.80	26.50	27.80	28.25	30.00
1.60	27.75	29.10	30.00	32.00
1.40	28.50	30.75	31.90	34.50
1.20	28.90	32.40	33.60	36.50
1.00	29.10	33.00	35.00	38.50
0.80	29.00	33.25	35.40	40.00
0.60	29.40	33.50	36.00	41.50
0.40	32.00	46.75	50.00	52.00

Für die Erstellung der Maxwell-Geraden wurden folgende Werte verwendet:

t	T in K	p in bar	ln p	T^{-1}
35°C	308	29.05	3.3690	0.0032
40°C	313	33.13	3.5004	0.0032
43°C	316	35.20	3.5610	0.0032

Die beiden Isothermen im Bereich des kritischen Punktes wurden nochmals in kleineren Schritten untersucht:

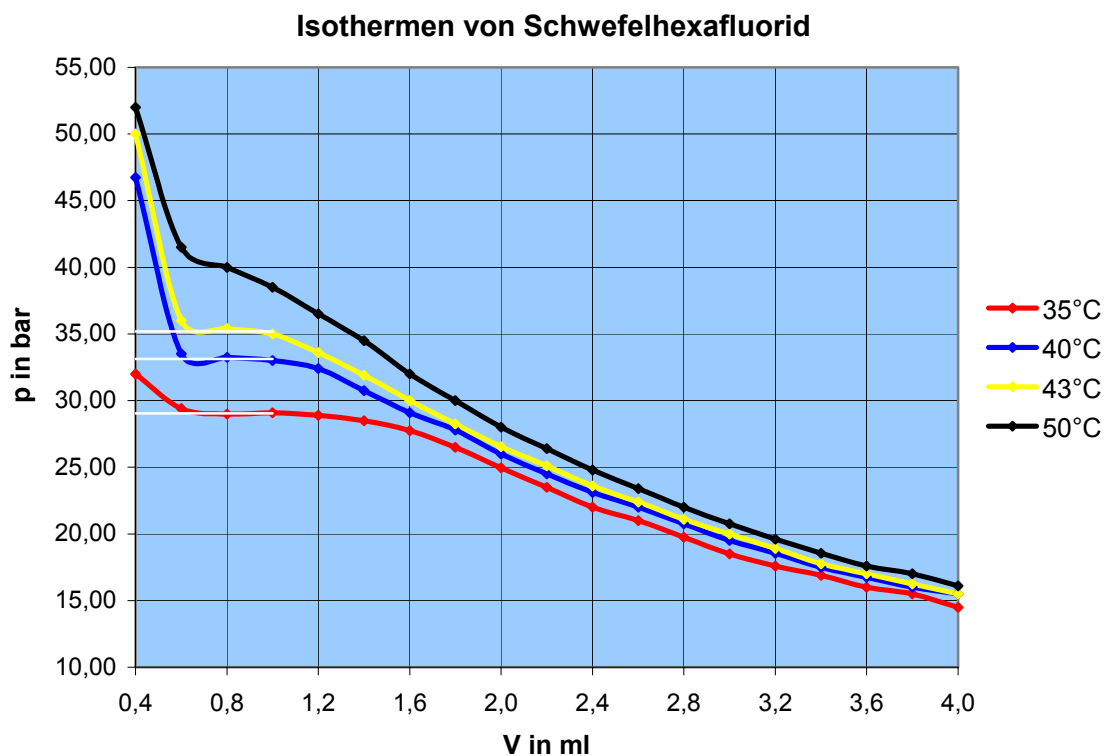
V	Schwefelhexafluorid	
cm ³	45°C	46°C
4.00	16.00	16.00
3.80	16.50	16.75
3.60	17.40	17.45
3.40	18.00	18.40
3.20	19.00	19.20
3.00	20.05	20.50
2.80	21.50	21.60
2.60	22.55	22.90
2.40	24.00	24.25
2.20	26.50	25.90
2.00	27.00	27.50
1.80	28.90	29.25
1.60	30.50	31.00
1.50	31.50	32.00
1.40	32.50	33.25
1.30	33.50	34.45
1.20	34.50	35.00
1.10	35.00	36.00
1.00	35.40	36.60
0.90	35.40	37.45
0.80	35.50	37.75
0.70	36.00	38.00
0.60	36.60	38.50
0.50	37.25	40.00
0.40	50.00	53.00

Joule-Thomson-Koeffizient

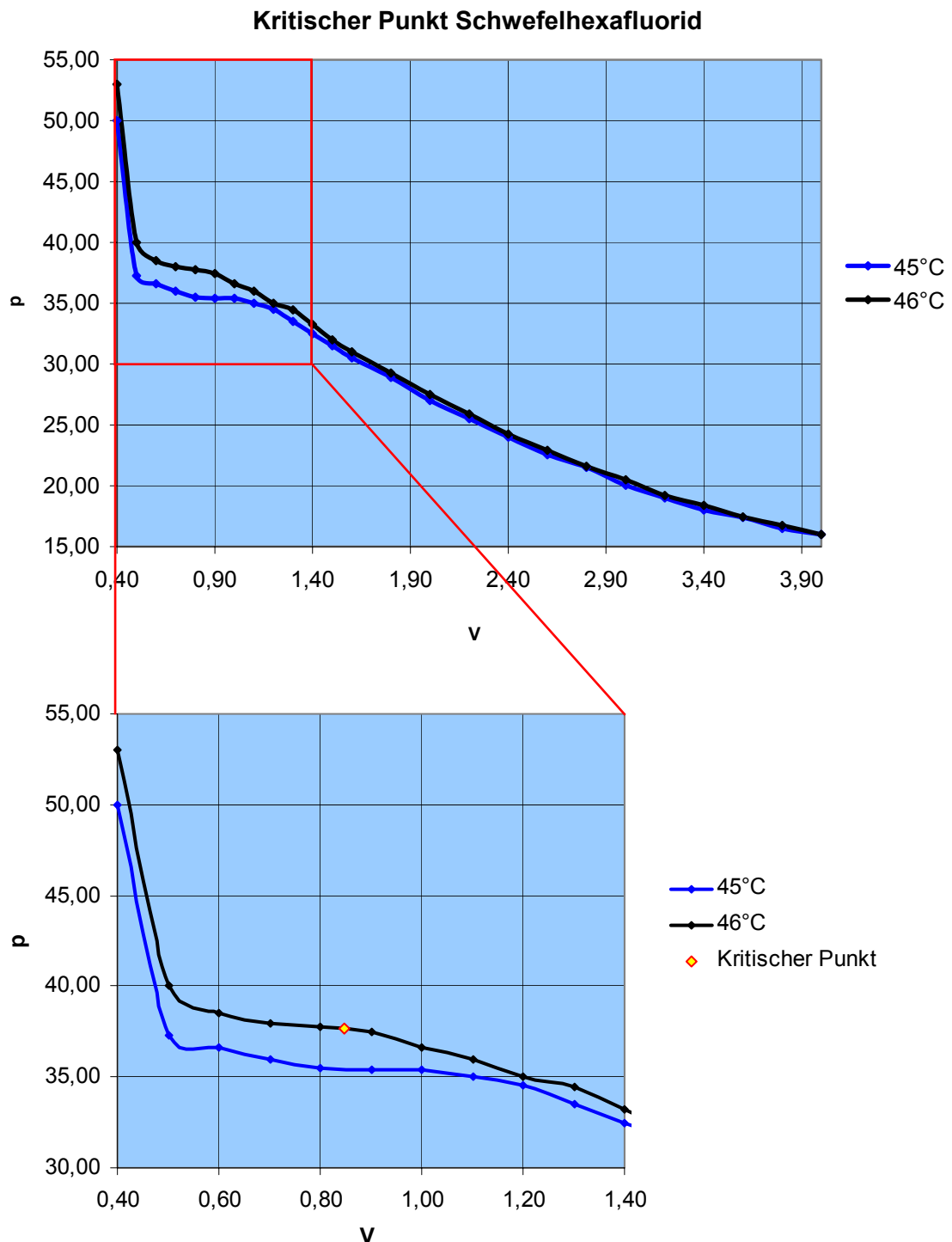
V in cm ³	ΔT_{O_2} in K	ΔT_{N_2} in K	ΔT_{CO_2} in K
1.0	0.00	0.00	0.00
0.9	− 0.02	− 0.03	− 0.13
0.8	− 0.03	− 0.06	− 0.22
0.7	− 0.05	− 0.09	− 0.35
0.6	− 0.07	− 0.11	− 0.48
0.5	− 0.10	− 0.13	− 0.58
0.4	− 0.12	− 0.15	− 0.69
0.3	− 0.16	− 0.18	− 0.79
0.2	− 0.20	− 0.21	− 0.89
0.1	− 0.26	− 0.28	− 1.00

Auswertung**van-der-Waals-Konstanten**

Die aufgenommenen Isothermen von Schwefelhexafluorid ergeben folgendes Diagramm:



Um die kritischen Daten genauer bestimmen zu können, wurden die Isothermen von 45°C und 46°C in feineren Schritten protokolliert und der relevante Bereich vergrößert.



Aus dem erhaltenen Diagrammen und den Beobachtungen während des Experimentes wurden die kritischen Daten von Schwefelhexafluorid bestimmt. Der kritische Punkt war während des Versuches gut erkennbar, als bei einem bestimmten Druck bei der Aufnahme der 46°C Isotherme die Phasengrenzlinie verschwommen ist, die Flüssigkeit gleichzeitig zu siedend und zu kondensieren schien. Aus den kritischen Daten wurden die van-der-Waals-Konstanten berechnet.

$$V_K = 0.847 \text{ cm}^3$$

$$T_K = 46^\circ\text{C}$$

$$p_K = 37.64 \text{ bar}$$

$$a = \frac{9}{8} \cdot R \cdot T_K \cdot v_K = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_K^2}{64 \cdot p_K} = \frac{27 \cdot \left(8.314 \cdot \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right)^2 \cdot 319^2 \text{ K}^2}{64 \cdot 37.64 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 0.7884 \frac{\text{N}\cdot\text{m}^4}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{1}{3} \cdot v_K = \frac{R \cdot T_K}{8 \cdot p_K} = \frac{8.314 \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 319 \text{ K}}{8 \cdot 37.64 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 8.81 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Über b wurde nun der mittlere Teilchenradius berechnet:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot b}{16 \cdot N_A \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8.81 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{16 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot \pi}} = 2.06 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.21 \text{ nm}$$

Kritisches Molvolumen

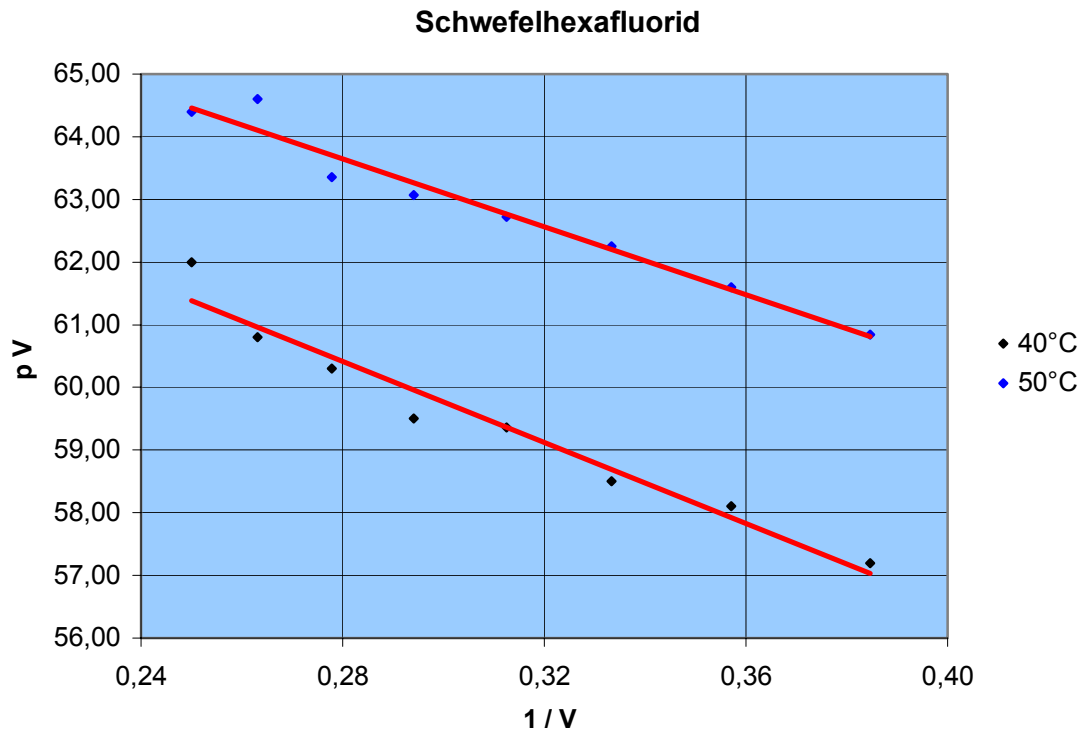
Um auf das jeweilige kritische Molvolumen zu schließen, wird die Näherung verwendet, dass sich ein reales Gas bei großem Volumen und geringem Druck annähernd ideal verhält und gilt:

$$\lim_{\frac{1}{V} \rightarrow 0} (p \cdot V) = n \cdot R \cdot T$$

Es wird in einem Diagramm das Produkt $p \cdot V$ gegen $\frac{1}{V}$ aufgetragen und mit einer Geraden gegen Null extrapoliert. Mit diesem Wert kann mit obiger Beziehung auf die Stoffmenge geschlossen werden.

Das kritische Molvolumen berechnet sich dann nach

$$v_K = \frac{V_K}{n}$$



Aus den Gleichungen der Regressionsgeraden werden nun die Stoffmengen berechnet und der Mittelwert gebildet:

$$40^{\circ}\text{C}: \quad y = 69.457 - 32.311 \cdot x$$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{69.457 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{N}}{\text{m}^2}}{R \cdot T} = \frac{6.9457 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{N}}{\text{m}^2}}{8.314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 313 \text{ K}} = 2.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$50^{\circ}\text{C}: \quad y = 71.236 - 27.116 \cdot x$$

$$\Rightarrow n_2 = \frac{71.236 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{N}}{\text{m}^2}}{R \cdot T} = \frac{7.1236 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{N}}{\text{m}^2}}{8.314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 323 \text{ K}} = 2.65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\bar{n} = \frac{n_1 + n_2}{2} = 2.66 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Damit kann das molare kritische Volumen berechnet werden:

$$v_K = \frac{V_K}{n} = \frac{0.847 \text{ cm}^3}{2.66 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 318 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Verdampfungswärme

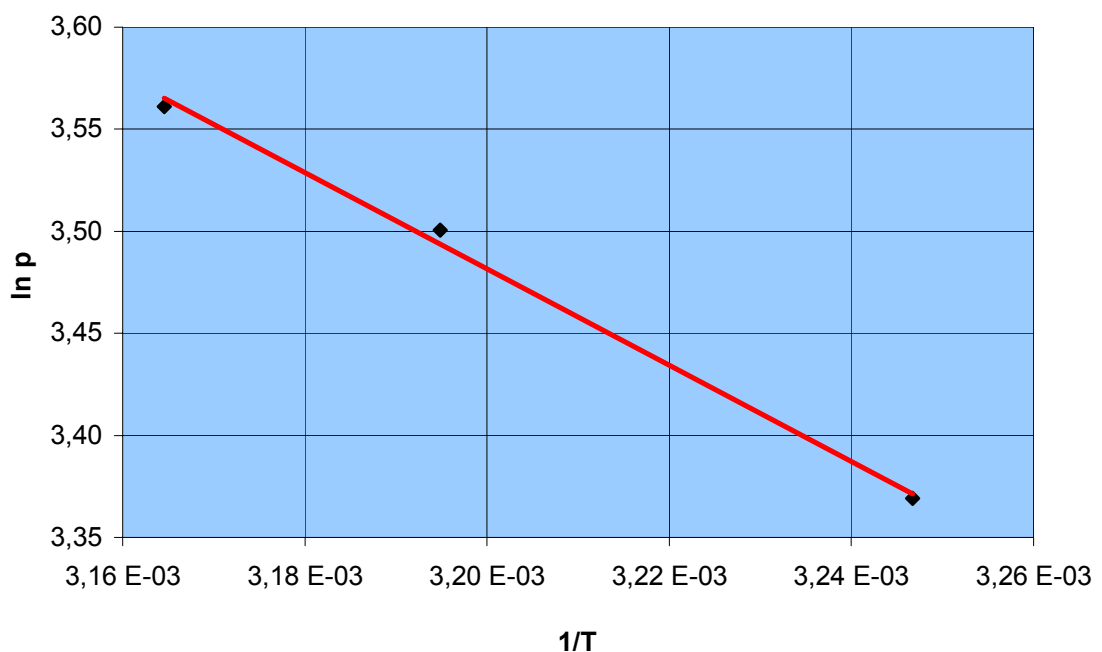
Zur Bestimmung der Verdampfungswärme eines Gases wird zunächst der Druck der Maxwell-Geraden abgelesen. Dieser entspricht dem Dampfdruck der Phase. Unter Anwendung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung kann dann die Verdampfungswärme bestimmt werden:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_v H}{R \cdot T^2} \cdot dT$$

Diese Gleichung wird unter der Annahme, dass die Verdampfungswärme temperaturunabhängig ist, integriert und ergibt

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

Die Steigung dieser Geraden, $-\frac{\Delta_v H}{R}$, ergibt mit R multipliziert schließlich die Verdampfungswärme. Es wird also $\ln p$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen und die Steigung der Regressionsgeraden bestimmt.

Molare Wärmekapazität

Regressionsgerade: $y = 11.026 - 2357.5 \cdot x$

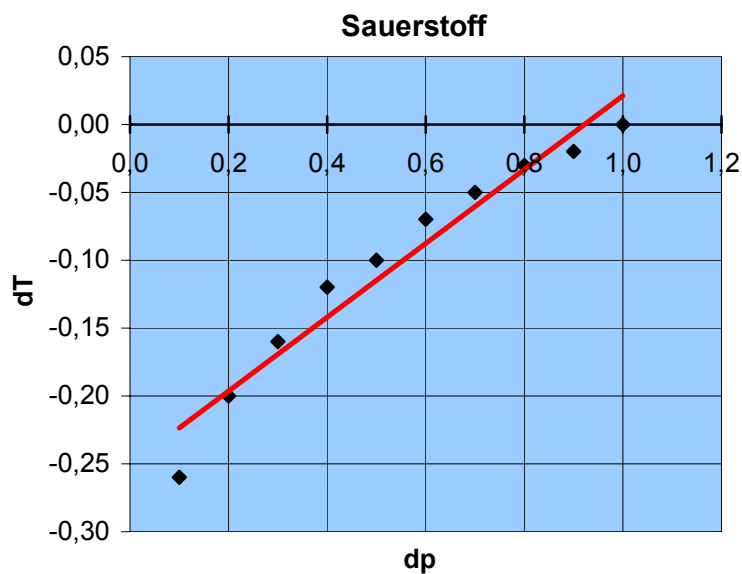
Verdampfungswärme: $\Delta_v H = 2357.5 \cdot R = 19.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Joule-Thomson-Koeffizient

Wie bereits eingangs erwähnt, gilt per Definition

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \text{bzw.} \quad dT = \mu \cdot dp$$

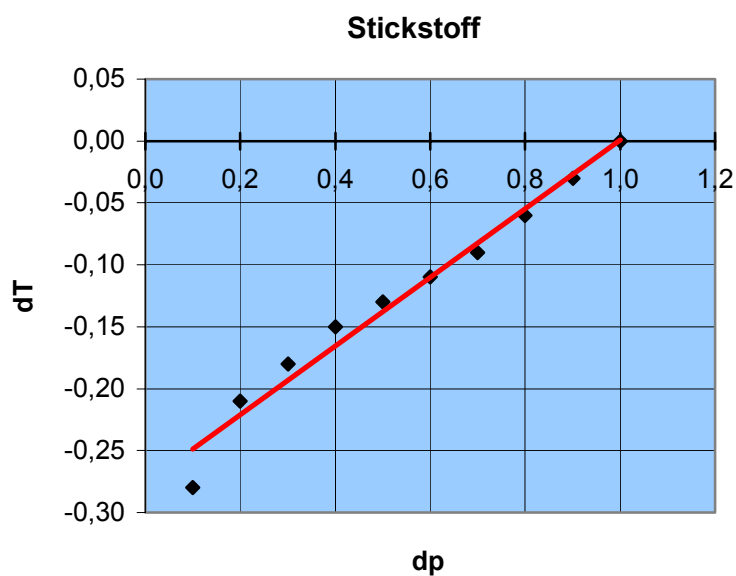
Um den Joule-Thomson-Koeffizienten zu bestimmen, wird dT gegen dp aufgetragen und die Steigung der Regressionsgeraden errechnet.



$$y = 0.2721 \cdot x - 0.2507$$

$$\mu = 0.2721 \frac{\text{K} \cdot \text{m}^2}{\text{N}}$$

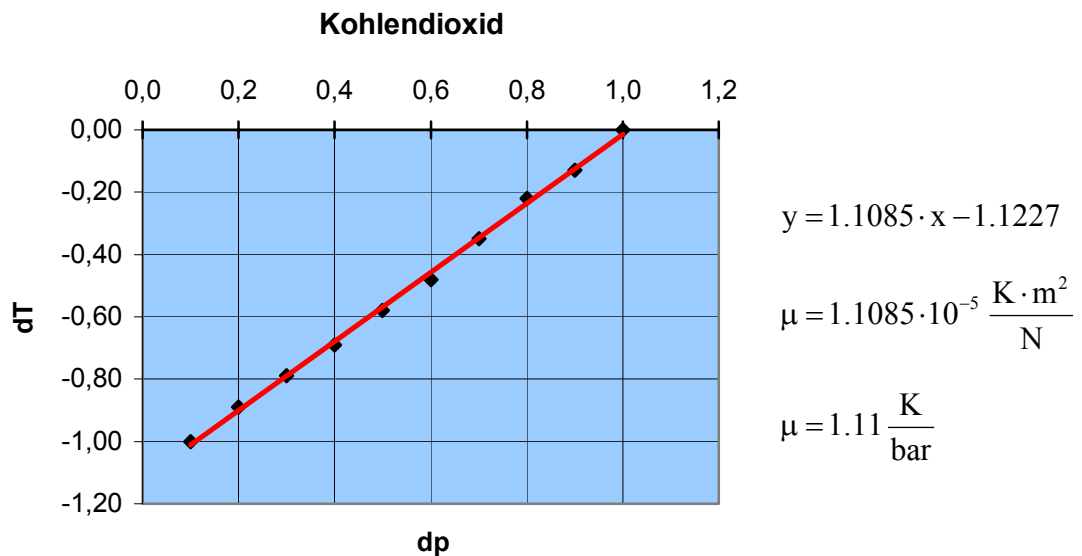
$$\mu = 0.27 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$



$$y = 0.2776 \cdot x - 0.2767$$

$$\mu = 0.2776 \cdot 10^{-5} \frac{\text{K} \cdot \text{m}^2}{\text{N}}$$

$$\mu = 0.28 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$



Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck

Die Messungen an der Joule-Thomson-Apparatur wurden bei Standardtemperatur durchgeführt. Bei isobaren Zustandsänderungen gilt für c_p :

$$c_p = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) \cdot R \quad f = \text{Anzahl der Freiheitsgrade}$$

Für die drei Gase ergeben sich ohne angeregte Schwingung 3 Freiheitsgrade für die Translationsbewegungen und 2 für die Rotationsbewegungen, daraus folgt:

$$c_p = \left(\frac{5}{2} + 1 \right) \cdot R = \frac{7}{2} \cdot R$$

Bei Anregung sämtlicher Schwingungen ergeben sich für Sauerstoff und Stickstoff als zweiatomige Moleküle ein zusätzlicher Freiheitsgrad für Schwingungen in der Bindungsachse, also

$$c_p = \left(\frac{7}{2} + 1 \right) \cdot R = \frac{9}{2} \cdot R$$

Für Kohlendioxid als dreiatomiges Gas ergibt sich durch weitere vier auftretende Normalschwingungen

$$c_p = \left(\frac{13}{2} + 1 \right) \cdot R = \frac{15}{2} \cdot R$$

Mit dieser Abschätzung von c_p kann nun der Joule-Thomson-Koeffizient genauer berechnet werden. Um eine höhere Genauigkeit zu gewährleisten, wird mit den Literaturwerten der van-der-Waals-Konstanten gerechnet.

$$\text{Sauerstoff: } \mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \frac{\frac{2 \cdot 1.38 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} - 3.18 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}}{\frac{7}{2} \cdot 8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 0.274 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

$$\mu_{\text{angeregt}} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \frac{\frac{2 \cdot 1.38 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} - 3.18 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}}{\frac{9}{2} \cdot 8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 0.213 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

$$\text{Stickstoff: } \mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \frac{\frac{2 \cdot 1.41 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} - 3.91 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}}{\frac{7}{2} \cdot 8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 0.257 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

$$\mu_{\text{angeregt}} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \frac{\frac{2 \cdot 1.41 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} - 3.91 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}}{\frac{9}{2} \cdot 8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 0.200 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

$$\text{Kohlendioxid: } \mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \frac{\frac{2 \cdot 3.64 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} - 4.27 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}}{\frac{7}{2} \cdot 8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 0.863 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

$$\mu_{\text{angeregt}} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} = \frac{\frac{2 \cdot 3.64 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} - 4.27 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}}{\frac{15}{2} \cdot 8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 0.403 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$$

Anhand des Vergleichs der experimentellen Daten mit den berechneten Daten kann man davon ausgehen, dass bei Standardtemperatur die Schwingungen der Moleküle nahezu nicht angeregt sind.

Inversionstemperatur

Bei Kenntnis der van-der-Waals-Konstanten kann außerdem die Inversionstemperatur berechnet werden.

$$\text{Sauerstoff: } T_i = \frac{2 \cdot a}{R \cdot b} = \frac{2 \cdot 1.38 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 3.18 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}} = 1043.9 \text{ K}$$

$$\text{Stickstoff: } T_i = \frac{2 \cdot a}{R \cdot b} = \frac{2 \cdot 1.41 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 3.91 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}} = 867.5 \text{ K}$$

$$\text{Kohlendioxid: } T_i = \frac{2 \cdot a}{R \cdot b} = \frac{2 \cdot 3.64 \frac{\text{dm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}}{8.314 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 4.27 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}} = 2050.7 \text{ K}$$

Fehlerbetrachtung

Bei der Messung der Isothermen ist als gravierendste Fehlerquelle die genaue Einstellung der Temperatur zu nennen. Diese schwankte um bis zu $\pm 0.8 \text{ }^\circ\text{C}$ um die Messtemperatur herum, was besonders bei den beiden Kurven um den kritischen Punkt ins Gewicht fällt, die nur $1 \text{ }^\circ\text{C}$ auseinander lagen.

Das selbe Problem stellte sich bei der Bestimmung der Joule-Thomson-Koeffizienten. Das Differenzthermometer zeigte starke Schwankungen, die sich auch nach längeren Wartezeiten von bis zu 10 Minuten nicht besserten. So konnten nur ungefähre Mittelwerte abgelesen werden.

Die Abweichungen von den Literaturwerten sind jedoch trotz dieser Ablesefehler recht klein und durchaus zufriedenstellend.

	μ gemessen $\text{K} \cdot \text{bar}^{-1}$	μ Literatur $\text{K} \cdot \text{bar}^{-1}$	Abweichung %
Sauerstoff	0.27	0.31	12.9
Stickstoff	0.28	0.27	3.7
Kohlendioxid	1.11	1.10	0.9

Gesamtdiskussion

Die Bestimmung des kritischen Punktes von Schwefelhexafluorid fiel zufriedenstellend aus, und könnte bei Verwendung einer genaueren Beheizung des Gases noch beträchtlich verbessert werden, ohne den Versuch vom Aufwand her auszuweiten.

Die Bestimmung der Joule-Thomson-Koeffizienten zeigt, dass Sauerstoff von den getesteten Gasen einem idealen Gas am nächsten kommt. Kohlendioxid als dreiatomiges Molekül weicht wesentlich stärker als die zweiatomigen Gase davon ab.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

Frank Bock

Benjamin Bulheller